

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3938644 A 1**

⑤① Int. Cl. 5:  
**C 04 B 35/58**  
F 16 C 33/44  
F 16 C 33/56

②① Aktenzeichen: P 39 38 644.9  
②② Anmeldetag: 21. 11. 89  
④③ Offenlegungstag: 23. 5. 90

DE 3938644 A 1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
21.11.88 JP 292524/88

⑦① Anmelder:  
NGK Spark Plug Co., Ltd., Nagoya, Aichi, JP

⑦④ Vertreter:  
Vossius, V., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Tauchner, P.,  
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Heunemann, D., Dipl.-Phys.  
Dr.rer.nat.; Rauh, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Hermann, G., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Schmidt, J.,  
Dipl.-Ing.; Jaenichen, H., Dipl.-Biol. Dr.rer.nat.,  
Pat.-Anwälte; Tremmel, H., Rechtsanw., 8000  
München

⑦② Erfinder:  
Erfinder wird später genannt werden

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Sinterkörper auf der Basis von Siliciumnitrid zur Verwendung in Wälzlagern

Sinterkörper auf der Basis von Siliciumnitrid zur Verwendung in einem Wälzlager, wobei der Sinterkörper mehr als 70 Gew.-% Siliciumnitridpulver ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) und ein Zusatzagens von weniger als 30 Gew.-% mit einer relativen Dichte von mehr als 95% aufweist, und der Sinterkörper mehr als 90% langgestreckte Siliciumnitridteilchen mit einer Querschnittsausdehnung von weniger als 1 Mikron und mehr als 90% langgestreckte Siliciumnitridteilchen mit einer Länge von weniger als 5 Mikron enthält.

DE 3938644 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Sinterkörper auf der Basis von Siliciumnitrid zur Verwendung in einem Lager, der verbessert wurde, um insbesondere einem hohen Belastungsdruck effektiv zu widerstehen.

Bei der Herstellung von Kugellagern werden z.B. die Kugeln aus Stahl erzeugt, der ein hohes spezifisches Gewicht aufweist. Das Stahlager erzeugt keinen geringen Betrag von Wärme durch eine erhöhte Zentrifugalkraft. Bei seiner Verwendung als Hochgeschwindigkeitslager wird dadurch infolge thermischer Ausdehnung oder plastischer Deformation die Beständigkeit der Dimensionen verringert.

Außerdem ist ein Stahlkugellager anfällig für Korrosion infolge chemischer Agenzien, wie flüssige Säuren.

Zur Vermeidung der genannten Nachteile wurden in letzter Zeit die Kugeln der Lager aus Sinterkeramikkörpern auf der Basis von Siliciumnitrid hergestellt.

Keramische Kugeln haben jedoch im Vergleich mit Stahlkugeln eine geringere Festigkeit und Bruchbelastbarkeit. Zum Beispiel haben Stahlkugeln von 9,525 mm Durchmesser eine maximale Bruchbelastbarkeit (JIS B 1501) von 45,8 kN, die keramische Kugel derselben Größe dagegen nur eine maximale Bruchbelastbarkeit im Bereich von 19,6 bis 24,5 kN. Zur Verbesserung dieser ungenügenden Bruchbelastbarkeit wird in den JP-OS-63-74 963 und 63-1 06 421 vorgeschlagen, die Menge der Poren in der Keramikugel zu senken. Jedoch scheint es dabei schwierig zu sein, ein geeignetes Verhältnis zwischen der Menge der Poren und der Bruchbelastbarkeit zu erreichen. Daher bleibt das Problem, die Druckbelastbarkeit mittels Verringerung der Menge der Poren zu erhöhen, noch ungelöst.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Kugel für ein Kugellager, hergestellt aus einem Sinterkörper auf der Basis von Siliciumnitrid, zur Verfügung zu stellen, deren Bruchbelastbarkeit größer 29,4 kN ist.

Die Aufgabe wird mit den Merkmalen der Patentansprüche gelöst.

Der Sinterkörper wird durch Sintern bei Normaldruck, Warmpressen, Gaspressen oder isostatisches Warmpressen hergestellt.

Die Methode des isostatischen Warmpressens wird bevorzugt verwendet, um Sinterkörper hoher Dichte mit einem wirkungsvoll gesteuerten Kornwachstum herzustellen.

Sialon wird ein Äquivalent zu Siliciumnitrid, wenn Aluminium eingesetzt wird. Entsprechend kann anstelle von Siliciumnitrid der Begriff Sialon verwendet werden. In der folgenden Beschreibung ersetzt Sialon Siliciumnitrid. Es steht jedoch außer Frage, daß Siliciumnitrid ein wesentlicher Bestandteil der Erfindung ist, wenn Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) nicht als Zusatzagens verwandt wird.

Wenn ein Zusatzagens auf der Basis von  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  verwandt wird, so muß die Sintertemperatur unter  $1700^\circ\text{C}$  liegen, um das Kornwachstum einzuschränken. Wenn dagegen ein Zusatzagens auf der Basis von  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$  eingesetzt wird, so muß die Temperatur unter  $1550^\circ\text{C}$  liegen, um das oben erwähnte Kornwachstum einzuschränken.

Das einzusetzende Siliciumnitridpulver ist vorzugsweise feinkörnig. Der Grund für den Anteil der Siliciumnitridkomponente von mehr als 70% ist die Kompensation eines Mangels an mechanischer Festigkeit.

Der Sinterkörper enthält mehr als 90% langgestreckte Siliciumnitridteilchen mit einem kleineren Durchmesser (Querschnitt) von weniger als 1 Mikron und mehr als 90% langgestreckte Siliciumnitridteilchen mit einem größeren Durchmesser (Länge) von weniger als 5 Mikron. Dadurch ist es möglich, einer Kugel von 9,525 mm Durchmesser mit einer Bruchbelastbarkeit von mehr als 29,4 kN zu versehen. Wenn der Sinterkörper mehr als 10% langgestreckte Siliciumnitridteilchen mit einem kleineren Durchmesser über 1 Mikron und mehr als 10% langgestreckte Siliciumnitridteilchen mit einem größeren Durchmesser über 5 Mikron enthält, reduziert sich die Bruchbelastbarkeit auf deutlich weniger als 29,400 kN, was im Vergleich zur Stahlkugel mit einer maximalen Bruchbelastbarkeit von 45,8 kN schlechter ist.

Der Grund dafür, warum die relative Dichte des Sinterkörpers auf mehr als 95% festgelegt wird, ist, daß eine Dichte des Sinterkörpers von weniger als 95% die Bruchbelastbarkeit unabhängig von der Mikrostruktur des Sinterkörpers bestimmt.

Die Erfindung wird nachstehend mit Bezug auf die Tabelle näher erläutert.

Anhand der Proben 1 bis 7 wird eine erste Ausführungsform der Erfindung dargestellt. 88 Gew.-% Siliciumnitridpulver ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) mit einem durchschnittlichen sphärischen Teilchendurchmesser von 0,6 Mikron wird über 24 Stunden mittels einer Kugelmühle mit den Additiven 6 Gew.-%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und 6 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gemischt. Das so gemischte Pulver wird mittels eines Sprühtrocknungsverfahrens unter Zusatz von 6 Gew.-% organischem Bindemittel getrocknet und mittels eines Druckstempels in einen im wesentlichen kugelförmigen Preßling gepreßt.

In diesem Beispiel bildet das Siliciumnitrid eine feste Lösung von Sialon, in der ein Teil des Siliciums (Si) des Siliciumnitrids ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) durch Aluminium (Al) ersetzt wird, während ein Teil des Stickstoffs (N) des Siliciumnitrids ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) durch Sauerstoff (O) ersetzt wird, wenn Aluminiumoxid als Zusatzagens verwandt wird. Der Sinterkörper enthält mehr als 90% langgestreckte Sialonteilchen mit einer Querschnittsausdehnung von weniger als 1 Mikron und mehr als 90% langgestreckter Sialonteilchen mit einer Länge von weniger als 5 Mikron. Der kugelförmige Preßling wird mit einem Druck von  $2 \times 10^3$  bar isostatisch kaltgepreßt und in einen kugelförmigen Körper von ungefähr 12 mm Durchmesser überführt. Der kugelförmige Körper wird entfettet und bei einem Druck von 1 bar bei  $1600^\circ\text{C}$  während 2 Stunden unter Stickstoffgasatmosphäre vorgesintert, um so einen Vorsinterkörper mit einer relativen Dichte von 93% zu erhalten.

Der vorgesinterte Körper wird unter den Bedingungen, die in der Tabelle dargestellt werden, ein zweites Mal gesintert, um einen feinkörnigen Körper zu bilden. Der feinkörnige Körper wird mit einer Schleifeinrichtung bearbeitet, um eine Kugellagerkugel mit einem Kugeldurchmesser von 9,525 mm und einer Oberflächenrauigkeit von  $0,01 \mu\text{m}$  in Richtung des Radius zu erzeugen. Die Kugel wird als Probe den folgenden Untersuchungen ausgesetzt:

- 1) Relative Dichte: Nach dem Archimedes-Prinzip.  
 2) Analyse der Ausdehnung der Siliciumnitridteilchen ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ): Die Ausdehnung und Menge der Teilchen wurden berechnet anhand der Abbildung der Querschnittsstruktur mittels Rasterelektronenmikroskopie.  
 3) Bruchbelastbarkeit: Bestimmung eines Durchschnittswertes mittels Berechnung von Zehnpunkt-Messungen (JIS B 1501).

Wie man durch Vergleichen der Proben 1 bis 7 mit den Proben 5 bis 7 der Tabelle erkennt, wird entsprechend der erfindungsgemäßen Ausführungsform bei den Proben 1 bis 4 eine Bruchbelastbarkeit von mehr als 29,4 kN unabhängig von der Anzahl der Poren und der Kugeldichte erreicht.

Andererseits ist die Bruchbelastbarkeit der Vergleichsproben (Proben 5 bis 7) eindeutig geringer als 29,4 kN, welches im Vergleich zur Stahlkugel mit einer maximalen Druckbelastbarkeit von 45,8 kN schlechter ist.

In einer zweiten erfindungsgemäßen Ausführungsform (Proben 8 bis 11) werden 88 Gew.-% Siliciumnitridpulver ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) mit einem durchschnittlichen sphärischen Durchmesser von 0,6 Mikron über 24 Stunden mittels einer Kugelmühle mit den Additiven 6 Gew.-%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und 6 Gew.-%  $\text{MgO}$  gemischt. Das so gemischte Pulver wird durch ein Sprühtrocknungsverfahren unter Zusatz von 6 Gew.-% organischem Bindemittel getrocknet und in einen im wesentlichen kugelförmigen Preßling mittels eines Druckstempels gepreßt. Der kugelförmige Preßling wird mit einem Druck von  $2 \times 10^3$  bar isostatisch kaltgepreßt und in einen kugelförmigen Körper von 12 mm Durchmesser überführt. Der kugelförmige Körper wird entfettet und bei einem Druck von 1 bar über  $1500^\circ\text{C}$  während 2 Stunden unter Stickstoffgasatmosphäre vorgesintert, um so einen Vorsinterkörper mit einer relativen Dichte von 92% zu erhalten.

Der vorgesinterte Körper wird zum zweiten Mal unter den Bedingungen, die in der Tabelle dargestellt werden, gesintert, um einen feinkörnigen Körper zu bilden. Die Kugel dient als Probe, um Untersuchungen in derselben Weise, wie oben an der ersten erfindungsgemäßen Ausführungsform dargestellt wurde, durchzuführen.

Gemäß der erfindungsgemäßen Ausführungsform wurde gefunden, daß der Belastungsdruckwiderstand in einem solchen Maße verbessert wurde, daß er sich im wesentlichen dem der Stahlkugel annähert, wie bei den Proben 8 und 9 zu sehen ist. Es wird bemerkt, daß die Proben 10 und 11 Vergleichsproben darstellen.

Die Erfindung kann wirkungsvoll bei der inneren und äußeren Belegung eines Lagers angewandt werden. Anstelle eines Kugellagers kann auch ein Rollenlager verwendet werden.

Tabelle

Komponenten	Probe Nr.	Zweite Sinterbedingung (Schutzatmosphäre : Stickstoffgas)	relative Dichte (%)	sphärischer Durchmesser der $\text{Si}_3\text{N}_4$ Teilchen Rate der Flächenberechnung (%)		Bruchlast (kN)	
				kleinerer Durchmesser unter 1 $\mu\text{m}$	größerer Durchmesser unter 5 $\mu\text{m}$		
88% $\text{Si}_3\text{N}_4$ 6% $\text{Y}_2\text{O}_3$ 6% $\text{Al}_2\text{O}_3$	1	1000 bar-1600°C -2 Std.	100	100	100	40,8	erste Ausführungsform
	2	100 bar-1600°C -2 Std.	98*)	100	100	38,4	
	3	(1 bar-1650°C -4 Std.)	98*)	96	97	32,1	
	4	1000 bar-1700°C -2 Std.	100	94	96	31,9	
	5	(1 bar-1750°C -4 Std.)	99*)	82	86	24,8	
	6	1000 bar-1800°C -2 Std.	100	76	82	22	
	7	100 bar-1800°C -2 Std.	100	73	80	20,2	
88% $\text{Si}_3\text{N}_4$ 6% $\text{Y}_2\text{O}_3$ 6% $\text{MgO}$	8	2000 bar-1500°C -2 Std.	100	100	100	44,3	zweite Ausführungsform
	9	2000 bar-1550°C -2 Std.	100	98	96	37,8	
	10	2000 bar-1600°C -2 Std.	100	91	84	27,2	
	11	2000 bar-1700°C -2 Std.	100	74	71	19,1	

\*) Mit Poren von mehr als 5  $\mu\text{m}$  Durchmesser.

( ): Nicht vorgesintert

#### Patentansprüche

1. Sinterkörper auf der Basis von Siliciumnitrid für Wälzlager, enthaltend mehr als 70 Gew.-% Siliciumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) und ein Zusatzagens von weniger als 30 Gew.-% mit einer relativen Dichte von mehr als 95% des Sinterkörpers, wobei der Sinterkörper mehr als 90% langgestreckte Siliciumnitridteilchen mit einer Nebenachse (Querschnitt) von weniger als 1 Mikron und mehr als 90% langgestreckte Siliciumnitridteilchen mit einer Hauptachse (Länge) von weniger als 5 Mikron enthält.

2. Sinterkörper nach Anspruch 1, wobei das Zusatzagens geeignet kombinierte Komponenten, ausgewählt aus der Gruppe von Oxiden seltener Erden, wie Yttriumoxid ( $Y_2O_3$ ), aus Metalloxiden, wie Aluminiumoxid ( $Al_2O_3$ ), Magnesiumoxid ( $MgO$ ) und Zirkonoxid ( $ZrO_2$ ), aufweist.

5 3. Sinterkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung von Aluminiumoxid als Zusatzagens anstelle von Siliciumnitrid ( $Si_3N_4$ ) eine feste Lösung von Sialon tritt, indem ein Teil des Siliciums (Si) des Siliciumnitrids ( $Si_3N_4$ ) durch Aluminium (Al) ersetzt wird, während ein Teil des Stickstoffs (N) des Siliciumnitrids ( $Si_3N_4$ ) durch Sauerstoff (O) ersetzt wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65